



71 Anmelder:  
Ecol Wärmetechnik GmbH i.G., O-1020 Berlin, DE

74 Vertreter:  
Pfenning, J., Dipl.-Ing., 10707 Berlin; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Butenschön, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte; Bergmann, J.,  
Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanwäl., 10707 Berlin; Nöth, H.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Hengelhaupt, J.,  
Dipl.-Ing., 01097 Dresden; Kraus, H., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte, 80336 München

72 Erfinder:  
Turyšev, Boris Ivanovič, St. Petersburg, RU;  
Medovnikov, Vladimir Fedorovič, St. Petersburg, RU

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Kompositionsmaterial

57 Die Erfindung betrifft ein Kompositionsmaterial, welches aus einem in organischen Lösungsmitteln löslichen fluorierten Copolymer mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, elektrisch leitendem Füllstoff und gegebenenfalls Farbstoffpigmenten besteht.

Das Verhältnis der Bestandteile ist:

fluorhaltiges Copolymer 10-70 Masse-%

elektrisch leitender Füllstoff 30-90 Masse-%

(Farbstoffpigmente 5-30 Masse-%).

Das erfindungsgemäße Kompositionsmaterial ist anwendbar beispielsweise zur Herstellung von chemisch und elektrochemisch beständigen Heizelementen, Raumheizungssystemen, Elektroden, leitfähigen Beschichtungen.



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymere, elektrisch leitende Kompositionsmaterialien auf der Basis fluorhaltiger Polymere, die zur Herstellung von flexiblen, chemisch und elektrochemisch beständigen Heizelementen, von Elektroden verschiedener Bestimmung, darunter für den Einsatz in der Medizin, von leitfähigen Beschichtungen zum Schutz von elektromagnetischer Strahlung, Raumheizungssystemen und so weiter genutzt werden können.

Aus der US 4 747 966 ist ein Kompositionsmaterial auf der Basis von Polyolefinen, zum Beispiel Polyäthylen bekannt. Das Material enthält Polyolefin (z. B. Polyäthylen), Metallpulver als Füllstoff und Diphosphonsäure.

Mängel dieser bekannten Komposition sind eine schlechte Adhäsionsfähigkeit gegenüber metallischen und nichtmetallischen Oberflächen, auf die sie aufgetragen wird, Brüchigkeit und fehlende Biegsamkeit, begrenzter Arbeitstemperaturbereich (max. 100°C), geringe chemische und elektrochemische Beständigkeit in flüssigen Medien, eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und schlechte Bearbeitungsfähigkeit beim Herstellungsprozeß von Erzeugnissen aus diesem Stoff, da Erzeugnisse aus ihm nur mittels Pressen gefertigt werden können.

Weiterhin ist aus der US 4 636 331 ein Kompositionsmaterial auf der Basis eines fluorhaltigen nichtlöslichen Copolymers von Vinylidenfluorid, Trifluorkohlenstoff und Tetrafluorkohlenstoff bekannt. Die Komposition enthält ebenfalls einen elektr leitenden Füllstoff vom Typ elektr leitender Kohlenstoff.

Diese Komposition hat einen breiteren Arbeitstemperaturbereich (bis  $\pm 150^\circ\text{C}$ ). Sie verfügt jedoch über eine geringere Adhäsionsfähigkeit gegenüber metallischen und nichtmetallischen Oberflächen, auf die sie aufgebracht wird, über eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit, Brüchigkeit und keine Biegsamkeit und in der Folge dieser Mängel über einen geringen wirtschaftlichen Ausnutzungs- und Sicherheitsgrad der Erzeugnisse. Erzeugnisse aus dieser Komposition können ebenfalls nur mittels Preßmethode gefertigt werden, was eine schlechte Bearbeitungsfähigkeit beim Anwendungsprozeß dieser Komposition bedingt.

Bekannt ist weiterhin aus der US 4 503 097 ein Kompositionsmaterial auf der Basis eines fluorhaltigen Copolymers mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist und als Farbbinder verwendet wird. Dieses Kompositionsmaterial weist die Bestandteile Copolymer, zusammenfügender Wirkstoff, Füllstoff (Pigment) auf.

Die genannte Komposition wird zum Anstreichen von Baukonstruktionen auf Zement-, Beton-, Metall- oder ähnlicher Basis verwendet.

Sie verfügt über eine starke Adhäsionsfähigkeit gegenüber Oberflächen von Metall- und Isolationsträgern, über chemische Stabilität und eine gute Bearbeitungsfähigkeit bei der Ausführung von Beschichtungen.

Jedoch verfügt die gesamte Komposition bei Vorhandensein einer günstigen Auswahl der obengenannten Eigenschaften nicht über eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Hierdurch ist es nicht möglich, dieses Kompositionsmaterial zur Herstellung von Elektroheizern, Elektroden systemen und ähnlichem zu verwenden.

Die Anwendung von fluorhaltigen Copolymeren mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen als organische Binder in der Lack- und Farbenproduktion ist weiterhin in der JP 63-210156 und der SU 1302442 beschrieben. Als Farbstoff in ihnen treten Füllstoff-Pigmente auf.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß aus dem Stand der Technik einerseits Kompositionsmaterialien mit elektrisch leitenden Füllstoffen zur Anwendung in der Elektrotechnik, andererseits Kompositionsmaterialien mit fluorhaltigen löslichen Copolymeren zur Verwendung als Anstrichstoff bekannt sind.

All diese bekannten Kompositionsmaterialien sind jedoch nicht geeignet zur effektiven Herstellung von flexiblen Heizelementen, Elektroden und leitfähigen Beschichtungen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Kompositionsmaterial zu schaffen, welches über eine hohe elektrische- und Wärmeleitfähigkeit verfügt, eine erhöhte Adhäsionsfähigkeit gegenüber Metall- und Isolationsträgern besitzt, die chemische und elektrochemische Stabilität beibehält, einen erweiterten Arbeitstemperaturbereich mit einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit besitzt und über gute Bearbeitungseigenschaften bei seiner Verwendung zur Fertigung von Erzeugnissen aus diesem elektr leitenden Kompositionsmaterial verfügt.

Diese Aufgabe wird durch die Kombination der Merkmale im kennzeichnenden Teil der Hauptansprüche 1 und 2 in Verbindung mit den Merkmalen des Oberbegriffs sowie den zweckmäßig ausgestaltenden Merkmalen der Unteransprüche gelöst.

Das erfindungsgemäße Kompositionsmaterial besteht hierbei aus einem fluorhaltigen Copolymer mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und einem elektrisch leitenden Füllstoff mit folgendem Verhältnis der Bestandteile:

fluorhaltiges Copolymer, löslich  
in organischem Lösungsmittel 10—70 Masse-%,  
elektrisch leitender Füllstoff 90—30 Masse-%.

Für bestimmte Anwendungsfälle ist es darüber hinaus möglich, zusätzlich Farbstoffpigmente mit einem Anteil in Höhe von 5—30 Masse-% als Bestandteil der erfindungsgemäßen Komposition einzusetzen.

Die Verwendung eines elektrisch leitenden Füllstoffes in dem Kompositionsmaterial auf der Basis eines in organischen Lösungsmitteln löslichen fluorhaltigen Copolymers mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen gestattet es, ein flexibles, gut bearbeitbares, chemisch und elektrochemisch stabiles Material zu erhalten, mit hohen elektrischen- und Wärmeleitwerten bei Beibehaltung einer hohen Adhäsionsfähigkeit gegenüber Metall- und Isolationsträgern.

Die dadurch erzielten Eigenschaften gestatten es, das vorgeschlagene Kompositionsmaterial, zum Beispiel als Widerstandsheizelement mit einer spezifischen Wärmeabgabeleistung von 20 W/cm<sup>2</sup> zu verwenden.

Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung als Elektrode eines elektrochemischen Elementes (z. B. im galvanischen Bad, Elektrolyseur-Dialysator und ähnliches) anstelle von Platin-Elektroden oder Elektroden aus Seltenen Erden.



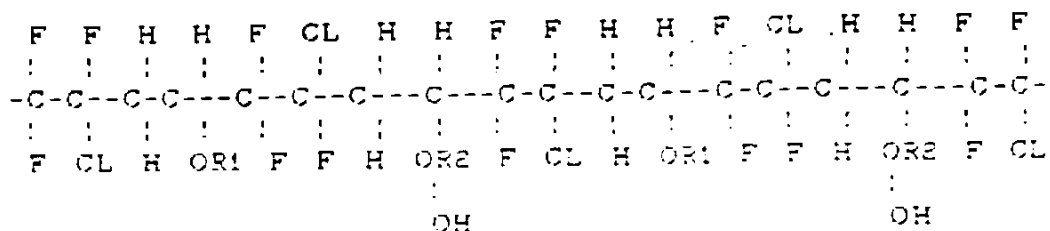
Die Realisierung eines hohen elektrischen Leitwertes und einer hohen Wärmeleitfähigkeit bei Erhaltung der Eigenschaften für eine hohe Adhäsionsfähigkeit des erfindungsgemäßen Kompositionsmaterials und bei einer Konzentration des elektrisch leitenden Füllstoffes in den angegebenen Bereichen war nicht offensichtlich, sondern für den Fachmann überraschend und wurde im Ergebnis umfangreicher experimenteller Untersuchungen gefunden.

Im folgenden sollen die Bestandteile des erfindungsgemäßen Kompositionsmaterials näher erläutert werden.

### 1. Copolymere

Verwendet werden fluorhaltige Copolymere mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen. Diese stellen in organischen Lösungsmitteln lösliche Copolymere von Fluorolefinen und nichtfluorierter oder teilweise fluorierter Vinylmonomere mit reaktionsfähigen Gruppen dar (darunter auch oligomere mit einer Molekularmasse bis 5000). Einige Vertreter dieser Copolymergruppe werden weiter unten beschrieben.

#### 1.1 Copolymere (synthetisch hergestellt unter Laborbedingungen) von Trifluorchloräthylen mit einfachem Vinyläther mit der allgemeinen Formel



wobei R1 = Et, Bu

R2 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Hauptmerkmale:

Molekulargewicht:

durchschnittl. Molekularmasse

nach der GPCH-Methode

Farbe

spezifisches Gewicht

Fluorgehalt

Hydroxylzahl

Säurezahl

Aushärtungstemperatur

Zerfallstemperatur

Arbeitstemperaturbereich

Lösungsparameter (berechnet)

Wärmeleitfähigkeit

spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 20°C

6000—150 000

12 000—300 000

durchsichtig, hellgelb

1,3—1,4 g/cm<sup>3</sup>

20—30 Masse-%

30—100 mg KOH/g

10—30 mg KOH/g

18—28°C

270°—280°C

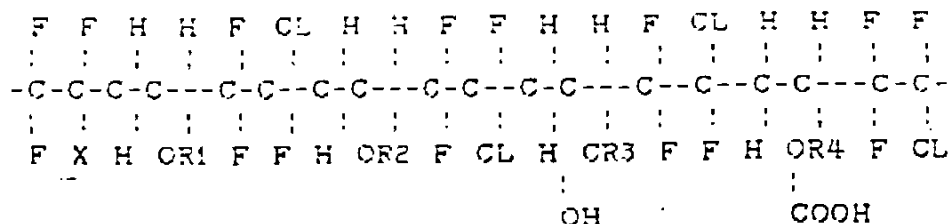
—80°C— + 200°C

8,5

0,163 W/mK

1,10<sup>-16</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

#### 1.2 Alternierendes Copolymer von Fluorolefinen mit Alkylvinyläther mit der allgemeinen Formel



wobei X = F, Cl

R<sub>1</sub> ÷ R<sub>4</sub>: Alkyl, Zykloalkyl, Alkylen u. ä.



## Haupteigenschaften:

Fluorgehalt	25—30 Masse-%
Hydrolyzahl	0—150 mg KOH/g
Säurezahl	0—30 mg KOH/g
spezifisches Gewicht	1,4—1,5 g/cm <sup>3</sup>
durchschnittl. Molekularmasse	2000—100 000
nach der GPCH-Methode	4000—200 000
Aushärtungstemperatur	18°—70°C
Zerfallstemperatur	240°—250°C
Arbeitstemperaturbereich	—80° bis + 180°C
Wärmeleitkoeffizient	0,163 W/mK

## 2. Elektrisch leitende Füllstoffe

Als elektroleitende Füllstoffe können Metallpulver verwendet werden (Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber und ähnliches), leitende Salze der Metalle (Sulfide, Nitride, Karbide und ähnliches), zum Beispiel Kupfersulfat, Titanitrid, Titankarbid, Aluminiumnitrid, Molybdänkarbid u. a., kohlenstoffhaltige Füllstoffe (Ruß, Graphit, Pyrographit, Kolloidgraphit), leitende Metalloxide (Titanoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Indiumoxid und ähnliches), leitende Metall- und Nichtmetallfasern (z. B. Graphitfasern), organische leitende Füllstoffe (z. B. Polyacetylen, metallkeramische Füllstoffe (z. B. Titanitrid-Legierungen, Borbikarbonat).

Für die Herstellung der Komposition entsprechend der vorliegenden Erfindung kann man verschiedene elektrisch leitende Füllstoffe verwenden, auch Kombinationen von elektrisch leitenden Füllstoffen mit nicht elektrisch leitenden Füllstoffen, die als Pigmente wirken (bei einer Konzentration letzterer von maximal 30 Masse-%).

## 3. Nicht elektrisch leitende Füllstoffe — Pigmente

Als elektrisch nicht leitender Füllstoff kann Chrom und/oder Phthalocyanin zum Einsatz gelangen.

An einem nachfolgenden Ausführungsbeispiel soll die Herstellung des erfindungsgemäßen Kompositionsmaterials näher erläutert werden.

Das fluorhaltige Copolymer mit reaktionsfähigen Gruppen, zum Beispiel das Copolymer von Trifluoräthylen mit einfachem Vinyläther in einer Menge von zum Beispiel 100 g wird in einem organischen Lösungsmittel zum Beispiel Toluol, gelöst. Im Glas stellt man eine Lösung mit einer Konzentration von 50 Vol.% her. Als Lösungsmittel können aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone und/oder Ester dienen. Danach wird die Lösung zweifach verdünnt und auf diese Weise erhält man eine 25 Vol.%-Lösung des Copolymers im organischen Lösungsmittel. Nachfolgend nimmt man eine Einwaage eines leitfähigen Füllstoffes in Höhe von 42—900 g und verrührt sie in der Lösung unter ständigem Hinzufügen der Füllstoffeinwaage in das Glas mit der Copolymerlösung.

Die auf diese Weise hergestellte Lösung wird, falls erforderlich, verdünnt und die Viskosität auf 16—18 mPa · s nach dem Viskosimeter VZ-4 gebracht.

Diese Lösung wird zum Beispiel durch Gießen auf eine Isolationsfläche oder glatte Metalloberfläche, zum Beispiel gespannte Kupferfolie aufgebracht.

Im Herstellungsprozeß der Komposition auf Unterlagen wird auf letztere ein Begrenzungsrahmen, zum Beispiel in der Größe 80 · 90 mm aufgebracht, dann wird in das Rahmeninnere die Kompositionslösung gegossen und nachfolgend im Luftstrom bis zur vollständigen Eindampfung des Lösungsmittels getrocknet. Von da an ist das Kompositionsmaterial auf der Unterlage fertig zur Verwendung.

Als Beispiel, wenn die Unterlagen aus Glastextolit mit einer 35 µm dicken Kupferschicht oder aus einer 150 µm dicken glasfaserverstärkten Polymerfolie mit einer 35 µm dicken Kupferschicht und mit durch Photolithographie und chemische Ätzung hergestellten Stromableitungen besteht, wird über diese und zwischen ihnen eine dichte Schicht des erfindungsgemäßen Kompositionsmaterials auf die oben beschriebene Weise aufgebracht. So erhält man entweder eine Platte Glasplast mit Heizelement oder ein flexibles Heizelement mit verstärkter Polymerfolie als Träger der Leitschicht des Heizelementes oder einfach Elektrodenblöcke, zum Beispiel für galvanische Bäder.

Die Erfindung ist keinesfalls auf die dargestellten Anwendungs- und Ausführungsbeispiele beschränkt. Sie ist vielmehr überall dort anwendbar, wo der Komplex folgender physikalischer Eigenschaften gefordert wird:

Hohe elektrische Leitfähigkeit in Verbindung mit hoher Wärmeleitfähigkeit, chemische und elektrochemische Beständigkeit, großes Intervall der Arbeitstemperaturen, technologische Anwendbarkeit in Erzeugnissen bei Beibehaltung der hohen Adhäsion gegenüber Metallen und Isolationsunterlagen.

## Patentansprüche

1. Kompositionsmaterial, bestehend aus einem fluorhaltigen Copolymer und einem Füllstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff elektrisch leitend ist und das fluorhaltige Copolymer reaktionsfähige Funktionalgruppen besitzt und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, wobei das Verhältnis der Bestandteile

fluorhaltiges Copolymer	10—70 Masse-%
elektrisch leitender Füllstoff	30—90 Masse-%



ist

2. Kompositionsmaterial, bestehend aus einem fluorhaltigen Copolymer, einem Füllstoff und Farbpigmenten, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff elektrisch leitend ist und das fluorhaltige Copolymer reaktionsfähige Funktionalgruppen besitzt und in organischen Lösungsmitteln löslich ist, wobei das Verhältnis der Bestandteile

fluorhaltiges Copolymer	10—70 Masse-%
elektrisch leitender Füllstoff	30—90 Masse-%
Farbstoffpigmente	5—30 Masse-%

ist.

3. Kompositionsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktionsfähigen Funktionalgruppen Hydroxyl- und/oder Epoxy- und/oder Carboxyl- und/oder Amid-Ester-Funktionalgruppen mit ungesättigten Verbindungen, mit aktiven Wasserstoff- oder Halogenatomen, sind.

4. Kompositionsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Copolymer beispielsweise das Copolymer von Trifluorchloräthylen mit einfachem Vinyläther bzw. das Copolymer von Tetrafluoräthylen mit einfachem Alkylvinyläther ist.

5. Kompositionsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitender Füllstoff Pulver und/oder Fasern von Metallen und/oder Metallsalzen und/oder Metalloxiden und/oder kohlenstoffhaltigen Materialien und/oder organischen Materialien und/oder metallähnlichen Verbindung verwendet werden.

6. Kompositionsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle beispielsweise Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel; die Metallsalze Sulfide, Nitride, Carbide wie Kupfersulfat, Titannitrid, Titankarbid, Aluminiumnitrid, Molybdänkarbid; die Metalloxide beispielsweise Titanoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Indiumoxid; die kohlenstoffhaltigen Materialien beispielsweise Ruß, Graphit, Pyrographit, die Fasern beispielsweise Graphitfasern; die organischen Materialien beispielsweise Polyacetylen und die metallähnlichen Verbindungen Titannitrid-Legierungen bzw. Borbikarbonat sind.

7. Kompositionsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitende Füllstoff eine Faser ist, die mit Nitriden oder Carbiden oder Sulfiden bzw. Metalloxiden überzogen ist.

8. Kompositionsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbpigmente Chromund/oder Phthalocyaninpulver sind.



- Leerseite -